

⑯ 公開特許公報 (A)

昭63-190253

⑮ Int.Cl.⁴

H 01 M 4/90

識別記号

庁内整理番号

M-7623-5H

⑯ 公開 昭和63年(1988)8月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑰ 発明の名称 燃料電池電極用触媒

⑰ 特願 昭62-20091

⑰ 出願 昭62(1987)1月30日

⑰ 発明者 鶴見和則 千葉県市川市高谷2015-7 田中貴金属工業株式会社市川工場内

⑰ 出願人 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

明細書

1. 発明の名称

燃料電池電極用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 燃料電池に使用される電極用触媒に於いて前記触媒が白金とニッケルとクロムとの合金を含むことを特徴とする燃料電池電極用触媒。

(2) 前記触媒が導電性の炭素上に前記合金を担持して成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池電極用触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は燃料電池の電極に用いられる触媒に関するものである。

(従来の技術)

従来、炭素粉末担体に白金を微粒子状で担持した触媒がテトラフロロエチレン微粒子などの接着剤と共に混練されて燃料電池用電極の電気化学的反応層として用いられているが、特にりん酸を電解質とする燃料電池のカソード(空気極)に於い

ては、微粒状の白金が長時間の運転中に次第に凝集し、粒子成長を起こして、白金の表面積が減少し、燃料電池の起電力が低下するという問題があった。

燃料電池の空気極に於いては酸電解質型燃料電池を例にとれば、電池外部から供給される空気中の酸素が白金などの触媒活性金属表面で外部回路を経由して燃料極より流入する電子と電池内部の電解質を経由して燃料極側より供給されるプロトンと化合し水を生成する反応が起こっている。即ち燃料電池の空気極に於いては酸素の還元反応を迅速に行わせる為に白金などの触媒活性物質を存在させてその目的を達成せしめんとするもであるが、この反応速度は反応物質の供給速度が充分であれば触媒物質表面の活性サイト数に依存する。

かくして、使用中の触媒活性金属表面積の減少防止ということは燃料電池の性能の長寿命化に重大な効果をもたらすものであり、従来の白金だけを導電性炭素粉末上に担持した触媒では必ずしも満足したものではなかった。

(発明の目的)

本発明は、この欠点を除去するため炭素粉末上に担持された活性金属の表面積の減少を抑制し、もって燃料電池用電極の触媒活性寿命の長期化を計らんとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の燃料電池電極用触媒は、白金とニッケルとクロムとの合金を含有して成ることを特徴とするものである。

本発明において触媒中に白金とニッケルとクロムの合金を含ませる理由は、使用中に微粒状の白金が次第に凝集し、粒子成長を起こして白金の表面積が減少するのを抑制するためである。

(実施例)

2,700°Cで熱処理をしてB. E. T法による比表面積が $166 \text{ m}^2/\text{g}$ をX線回折による面間隔 $d(002)$ が $6,748 \text{ \AA}$ 、結晶子サイズ $L_c(002)$ が 221 \AA になった導電性カーボンブラック90gを白金10gを含む4Lのヘキサクロロ白金酸(H_2PtCl_6)溶液に加え充分に攪拌した。次に1.25モル濃度のギ酸

ナトリウム(NaCOONa)水溶液4Lをこれに加えて3時間激しく攪拌しながら白金を還元した後、濾過、洗浄をした。このものを60°Cに制御されている温風乾燥機にて乾燥しさらに N_2 気流中120°Cで乾燥処理し、粉碎して白金カーボン97gを得た。

これの白金含有率を化学分析した処9.9wt%であった。またX線回折の測定によると白金粒径は38Åであり、電子顕微鏡による観察では白金粒子は炭素担体上に均一に分散していた。

この白金カーボン10gを400mLの水に分散し、水酸化アンモニウム水溶液を滴下してpHを8となじ充分に攪拌し分散させた後、ニッケル3gを硝酸ニッケルとしてまた、クロム1gを硝酸クロムとして共に含有する水溶液100mLを攪拌しながら添加し、さらに希硝酸を滴下してpHを5とした。連続して20分間激しく攪拌を行った後、スラリーを濾過し、60°Cで乾燥した。次いでこのケイキ触媒を粉碎し、水素5容量%を含む窒素気流中で920°C、3時間熱処理して白金-ニッケル

-クロム合金を導電性炭素粉末上に担持させた触媒を9.4g得た。X線回折によつて、白金は、白金-ニッケル合金又は白金-クロム合金とは異なる合金になつてゐることが確認でき、白金-ニッケル-クロムの三元合金が生成されているものと思われるが合金粒子が小さいため、合金中のニッケル、クロムの正確な割合を決定するのには困難であった。化学分析の結果ではこの触媒中の各金属元素の比率は重量比で白金79%、ニッケル15.7%、クロム5.3%であった。この白金-ニッケル-クロム合金を担持した触媒とテトラフロロエチレンの重量比が6:4になる様に混練し、撥水処理をしたカーボンシート上にこれを塗布、焼成して電極を製造し、合金粒径をX線回折で測定したところ47Åであった。この電極を使用して大量のりん酸を電解質とする半電池を組立て190°C、0.8V(V. S. NHE)の空気極として100時間作用させた後、合金粒径をX線回折で測定したところ58Åであった。

(従来例)

実施例で作製した白金カーボンを触媒とし、これとテトラフロロエチレンの重量比が6:4になる様にこの触媒とテトラフロロエチレンディスバージョン液を混練し、撥水化処理をしたカーボンシート上にこれを塗布、焼成して電極を製造した。電極に成形したものの白金粒径をX線回折で測定したところ40Åであった。この電極を使用して大量のりん酸を電解質とする半電池を組立て190°C、0.8V(V. S. NHE)の空気極として100時間作用させた後、電極を取り出し白金粒径をX線回折で測定したところ80Åに増大していた。

また実施例及び従来例で成形したと同じ内容の各々の電極について電解質を100%りん酸とする半電池を組み、触媒電極の背面から酸素を供給し、該触媒電極と対極との間に電流を流し、同一の電解質内に該触媒電極の電極電位を計測できる様に配置された水素基準電極に依つて190°Cで該触媒電極が900mVの電位に保持される様にボテンショスタットを用いて電位規制法による酸素還元電流を測定した。

燃料電池の酸素還元触媒の活性度は電極電位900mVに於いて電極中の白金1mg当たりに得られる電流値(mA)で比較できる。

従来例と同じ内容の白金を担持した触媒電極では28mA/mg、実施例と同じ内容の白金-ニッケル-クロム合金を担持した触媒電極では45mA/mgであった。

以上のことから明らかなように実施例の導電性炭素粉末に白金-ニッケル-クロム合金を担持した触媒は、従来例の導電性炭素粉末に白金を担持した触媒に比べて燃料電池の起電力低下防止に大きな効果を与える触媒活性金属粒子の粒径増大防止に有効であり、さらに酸素還元電極用触媒としての初期活性も優れている。

(発明の効果)

以上の説明で判るように、本発明の燃料電池電極用触媒は、触媒活性金属粒子が白金単独でなく、白金-ニッケル-クロム合金であるから、長時間使用しても凝集し粒子成長を起こして粒子の表面積が減少するのを抑制できるので、起電力低下が

殆んどなく、またニッケル及びクロムの助触媒的作用により酸素還元触媒としての初期活性も高いと云う効果がある。

出願人 田中貴金属工業株式会社